

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 04-139005  
(43) Date of publication of application : 13.05.1992

(51) Int.Cl. C01B 13/14  
C01B 39/12  
C01G 1/02  
H01L 21/314

(21) Application number : 02-256874 (71) Applicant : TOSHIBA CORP  
(22) Date of filing : 28.09.1990 (72) Inventor : NAITO KATSUYUKI

## (54) PRODUCTION OF INORGANIC THIN FILM

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a uniform, smooth inorg. thin film by dropping a soln. of specified metal compd. on water, effecting the reaction of the metal compd. with water or with a compd. dissolved in the water, decreasing the area of the water surface to make a thin film and transferring the obtd. thin film on a solid substrate.

**CONSTITUTION:** A soln. is prepared by dissolving such a metal compd. (e.g. tetraethoxysilane) in a solvent (e.g. chloroform) that gives a water-insoluble product by the reaction with water or with a compd. dissolved in water. After this soln. is dropped on water to effect the reaction of the metal compd. with water or with a compd. dissolved in the water (e.g. ammonia), the surface area of the water is reduced by Langmuir-Blodgett method to form a thin film of 0.5-50nm thickness. Then, a solid substrate maintained horizontally is calmly brought into contact with the water surface to transfer the thin film on the substrate, which is then heat-treated.

## LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

④日本国特許庁 (JP) ①特許出願公開  
④公開特許公報 (A) 平4-139005

⑤Int.Cl.

C 01 B 13/14  
23/12  
C 01 G 1/02  
H 01 L 21/814

式別記号

Z  
C  
Z

序内整理番号

2104-4G  
6971-4G  
7158-4G  
8518-4M

④公開 平成4年(1992)5月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

## ⑥発明の名称 無機薄膜の製造方法

⑦特許 平2-256874

⑧出願 平2(1990)9月28日

⑨発明者 内藤 勝之 神奈川県川崎市幸区小向菜芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑩出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区坂川町72番地

⑪代理人 弁理士 鈴江 武彦 外8名

BEST AVAILABLE COPY

## 明細書

## 1. 発明の名称

無機薄膜の製造方法

## 2. 請許請求の範囲

水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与える金属化合物を溶解した溶液を水面上に落下して該金属化合物と水又は水中に溶解した化合物とを反応させ、次いで該水面上の面積を減少させることにより薄膜を形成し、該薄膜を固体基板上に移し取ることを特徴とする無機薄膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【発明の目的】

## 【産業上の利用分野】

この発明は、各種電気電子に用いられる無機化合物薄膜を製造する方法に関するものである。

## 【従来の技術】

最近、100nm以下の膜厚を有する超薄膜が注目を集めている。その中で高純度を占めているものは全無機化物からなる薄膜であり、例えば酸化

珪素や酸化アルミニウムは、様々な電子の絶縁膜やコンデンサの誘電体薄膜として使用されている。また、酸化スズや酸化インクウムのように透明導電性膜としても用いられている。さらに最近では酸化物型電導薄膜も得られている。

これらの金属酸化薄膜の製造方法としては、原料となる金属の表面に形成する場合には、熱凍結や開板酸化又は空気中の自然酸化などを利用するものがある。また、基板上に金属酸化膜を形成する方法としては真空スパッタ法やCVD法が用いられる。

しかし、これらの方法を用いた場合、均一に滑らかな電導膜を任意の基板上に形成することは一概に困難である。

## 【発明が解決しようとする課題】

この発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、均一で滑らかな無機薄膜を任意の基板上に形成することができる無機薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

## 【発明の構成】

## （課題を解決するための手段）

この発明に係る無機薄膜の製造方法は、水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与える金属化合物を溶解した溶液を水面上に落下して該金属化合物と水又は水中に溶解した化合物とを反応させ、改いで該水面上の面積を減少させることにより薄膜を形成し、該薄膜を固体基板上に移し取ることを特徴とする。

本発明者は、表面によらず均一で滑らかな無機超薄膜を得るために種々検討を重ねた結果、有機物の超薄膜を形成する技術として用いられているラングミュア・プロジェクト法を応用することで、この目的が達成されることを見出した。この発明はこのような知見に基づいてなされたものである。このラングミュア・プロジェクト法による超薄膜（LB膜）は、近年、半導体、金属などの任意の基板表面に形成されて绝缘膜や導電膜として用いられつつある。このような試みは、例えば、シン・ソリッド・フィルムズ誌、第99卷、

溶解した化合物とを反応させる。この際に用いられる金属化合物としては、溶液に可溶で、かつ水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与えるものであればどのようなものでもよいが、好ましくは硅素のハロゲン誘導体若しくはアルコキシ誘導体、アルミニウムのハロゲン誘導体若しくはアルキル誘導体、インジウムのハロゲン誘導体若しくはアルキル誘導体若しくはアルコキシ誘導体である。溶液を形成する際の溶媒としてはどのようなものでもよいが、表面に展開した際に油滴を作らずに薄く広がるもののが好ましく、例えば、エタノール、シクロヘキサン、クロロホルム、ベンゼンなどが好適である。また、水中に溶解する化合物としては、用いる金属化合物と反応して非水溶性の生成物をつくるものであればどのようなものでもよい。

次に、上記溶液が落下された水面の面積を減少させることにより無機薄膜を形成する。この水面の面積のは少方法としては種々の方針が通用できるが、現在のラングミュア・プロジェクト法によ

## 特開平4-139005 (2)

283頁、1984年(Thin Solid Films, 99, 181 (1984))、及びエレクトロニクス・レターズ誌、第20巻、12号、489頁、1984年(Electronics Letters, 20(18), 489(1984))に記載されている。LB膜は一般的に厚さが均一であり、しかも膜厚欠陥が少なく、かつ、形成する薄膜を单分子膜の厚さの約10Å単位で制御できることという利点を備えている。しかしながら、LB膜は有機薄膜であるから本質的に耐熱性、機械的強度が無機薄膜よりも劣っており、前述した各種デバイスに用いられている無機薄膜をLB膜に置換して実用性を満足することは実質的に困難である。

本発明は、無機薄膜を製造するにあたりラングミュア・プロジェクト法を応用することにより、上述のLB膜の利点を保持した無機超薄膜を提供するものである。

本発明においては、まず、水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与える金属化合物を溶解した溶液を水面上に落下する。これにより、金属化合物と水又は水中に

うに水の表面張力を測定しながら行う方法が最も好ましい。

さらに、このようにして形成した無機薄膜を固体基板上に移し取る。この際の方法は特に限造されないが、一般に水平付着法と呼ばれる方法を採用することができる。この方法においては、固体基板を水平に保ち、水面に静かに触れて膜を該固体基板に付着させる。これにより、乱れることなく、水面上の薄膜が固体基板上に移し取られる。

なお、固体基板上に形成された無機薄膜については、構造安定性の観点から適宜の条件で熱処理することが好ましい。

## （作用）

水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与える金属化合物を溶解した溶液を水面上に落下すると、水の大きな表面張力のために該溶液は水面上に薄く広がる。そして、該金属化合物はその下層に存在する水又は水中に溶解した化合物と反応し、非水溶性の生成

BEST AVAILABLE COPY

物を形成する。そして、結晶形成に用いられた結果は水中に溶解するか又は変化し、結果として水面には無機生成物の薄膜が形成される。その厚さは、用いる金属化合物、時間、溶液の濃度、水中の溶解物等により異なるが、0.3~5.0 dyne/cm<sup>2</sup>の厚さとなる。また、本発明に係る方法では水面上に形成された無機薄膜を水面の面積を減少させることにより圧縮するので、薄膜は緻密化し、均一で滑らかなものとなる。さらに、このようにして水面上に形成された薄膜を基板表面に移しとるので、基板によらず均一で滑らかな無機薄膜を形成することができる。

#### (実験例)

以下、この発明の実験例について説明する。

#### 実験例1

テトラエトキシシランをクロロホルムに溶かし、1mg/mlの展開溶液を調製した。水温18℃のシリコラフの水面上にこの展開溶液を滴下し、無機薄膜を形成した。この薄膜を表面圧15dyn/cm<sup>2</sup>になるまで圧縮した後、金属着

の蒸着膜で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この無機薄膜を1層基板上に累積させた。同様の操作を繰り返して合計3層の薄膜を累積させた。その後、このようにして基板上に形成された薄膜を350℃で4時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約1.5nmの膜厚の変化無機膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡によりこの薄膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

#### 実験例2

トリエチルアルミニウムをベンゼンに溶かし、1mg/mlの展開溶液を調製した。水温18℃のシリコラフの水面上にこの展開溶液を滴下し、無機薄膜を形成した。この薄膜を表面圧10dyn/cm<sup>2</sup>になるまで圧縮した後、金の蒸着膜で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この無機薄膜を1層基板上に累積させた。同様の操作を繰り返して合計3層の薄膜を累積させた。その後、このようにして基板上に形成された薄膜を200℃で2時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約1.0nmの膜厚の変化無機膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡によりこの薄膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

#### 特開平4-138005 (3)

マグネをコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この展開溶液を1層基板上に累積させた。同様の操作を繰り返して合計3層の薄膜を累積させた。その後、このようにして基板上に形成された薄膜を200℃で2時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約1.0nmの膜厚の変化無機膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡によりこの薄膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

#### 実験例3

テトラクロロシランを用いることを除いて実験例1と同様の操作を行ったところ、膜厚4.0nmの均一な無機膜が形成された。

#### 実験例4

テトラクロロシランをクロロホルムに溶かし、1mg/mlの展開溶液を調製した。水温18℃のシリコラフのアンモニア水の水面上にこの展開溶液を滴下し、無機薄膜を形成した。この薄膜を表面圧15dyn/cm<sup>2</sup>になるまで圧縮した後、金

の蒸着膜で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この無機薄膜を1層基板上に累積させた。同様の操作を繰り返して合計3層の薄膜を累積させた。その後、このようにして基板上に形成された薄膜を150℃で2時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約1.0nmの膜厚の変化アルミニウム膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡によりこの薄膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

#### 実験例5

トリエチルインジウムをベンゼンに溶かし、1mg/mlの展開溶液を調製した。水温18℃のシリコラフの水面上にこの展開溶液を滴下し、無機薄膜を形成した。この薄膜を表面圧10dyn/cm<sup>2</sup>になるまで圧縮した後、金の蒸着膜で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この無機薄膜を1層基板上に累積させた。同様の操作を繰り返して合計3層の薄膜を累積させた。その後、このようにして基板上に形成された薄膜を200℃で2時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約2.0nmの膜厚の変化インジウム膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡により

BEST AVAILABLE COPY

この薄膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

#### 実験6

トリクロロインジウムを水に溶かし、1mg/㎤の試験液を調製した。水面18㎤のEBTカラーフのアンモニア水の水面上にこの試験液を滴下し、無機薄膜を形成した。この薄膜を表面圧1.0㎤/㎤になるまで圧縮した後、急の蒸着膜で表面をコートしたガラス基板を絶縁水平にして水面に接触させ、この無機薄膜を1基板上に形成させた。同様の操作を繰り返して合計3層の薄膜を形成させた。その後、このようにして基板上に形成された薄膜を200℃で2時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約1.0㎚の膜厚の酸化インジウム膜が形成されていることが確認された。また、先の酸化膜及び電子顕微鏡によりこの薄膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

#### 【実験の効果】

この効果によれば、均一かつ滑らかな超薄膜を

#### 特開平4-139005 (4)

任意の基板上に形成することができる無機薄膜の製造方法が提供される。

出願人代本人 法政士 神江式彦

BEST AVAILABLE COPY